

Braunschweigische
Wissenschaftliche Gesellschaft

Jahrbuch 2019

Sonderdruck
Seiten 150–157



J. CRAMER Verlag • Braunschweig
2020

KLASSENSITZUNGEN

Alkinmetathese – das reversible Spalten und Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen*

MATTHIAS TAMM

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Hagenring 30, DE-38106 Braunschweig, E-Mail: m.tamm@tu-bs.de

Die Olefin- oder Alkenmetathese beinhaltet die reversible Spaltung und Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in Gegenwart eines geeigneten Katalysators. Diese grundlegend neue organische Reaktion wurde vor mehr als 60 Jahren zufällig entdeckt und wird heutzutage in der chemischen Industrie in großem Umfang eingesetzt, insbesondere für die Entwicklung und Herstellung von Pharmazeutika und fortschrittlichen Kunststoffen. *Yves Chauvin* hat gezeigt, dass Metallkomplexe mit einer Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung („Carben- oder Alkylidenkomplexe“) die Metathesereaktion katalysieren können und dass die Reaktion über Metallacyclobutan-Zwischenstufen verläuft („Chauvin-Mechanismus“). Die Entwicklung der ersten wohldefinierten homogenen Katalysatoren wurde hauptsächlich von zwei Gruppen bewerkstelligt: *Richard R. Schrock* führte sehr aktive Alkylidenkomplexe auf Basis der Metalle Wolfram und Molybdän ein, während *Robert H. Grubbs* Ruthenium-Alkylidenkomplexe verwendete, welche sich als luftstabil und tolerant gegenüber einem breiten Spektrum von funktionellen Gruppen erwiesen. Für diese Leistungen wurde den drei Wissenschaftlern der Nobelpreis für Chemie 2005 verliehen, „*for the development of the metathesis method in organic synthesis*“ [1].

Entwicklung von Alkinmetathese-Katalysatoren in der Arbeitsgruppe Tamm

Die verwandte Alkinmetathese stellt dagegen eine deutlich weniger entwickelte Synthesemethode dar, obwohl die ersten katalytischen Systeme, beispielsweise

* Der Vortrag wurde am 08.02.2019 in der Klasse für Mathematik und Naturwissenschaften der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft gehalten.

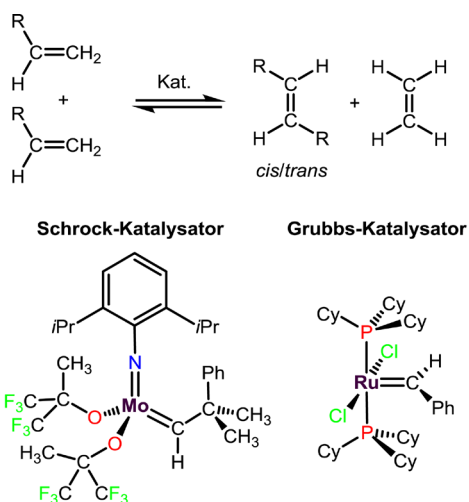


Abb.1: Die Metathese von Olefinen (Alkenen) wird durch Übergangsmetall-Alkyridenkomplexe katalysiert, z.B. von Schrock- und Grubbs-Katalysatoren.

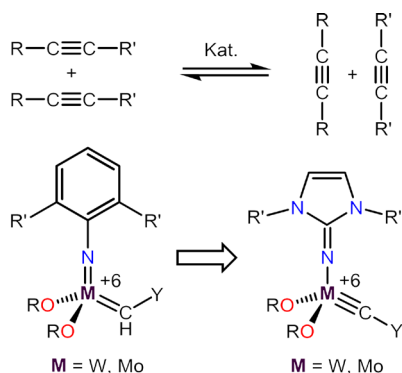


Abb. 2: Die Metathese von Alkinen wird durch Übergangsmetall-Alkyridenkomplexe katalysiert. Die Designstrategie zeigt die Umwandlung eines Alkenmetathese-Katalysators vom Schrock-Typ in einen Alkinmetathese-Katalysator.

Gemische von Molybdänhexacarbonyl, $Mo(CO)_6$, und Phenoladditiven, bereits Mitte der 1970er Jahre von *André Mortreux* eingeführt wurden [2]. Diese Reaktion beinhaltet das reversible Aufbrechen und Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen und erfordert daher katalytisch aktive Metallkomplexe

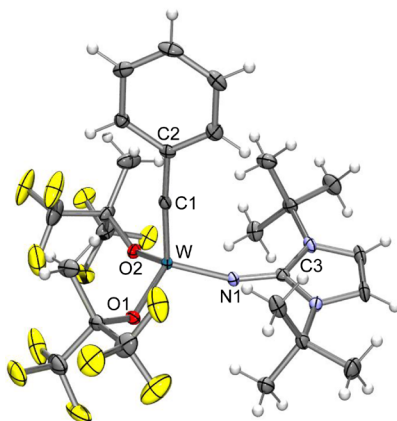


Abb. 3: Die Molekülstruktur eines Wolfram-Benzylidinkomplexes, der als effizienter Alkinmetathese-Katalysator fungiert.

mit einer Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung („Carbin- oder Alkylidinkomplexe“). In Analogie zum Chauvin-Mechanismus sind dabei viergliedrige Metallacyclobutadien-Intermediate beteiligt („Katz-Mechanismus“) [3].

Molybdän- und Wolfram-Alkylidinkomplexe, welche die Alkinmetathese katalysieren, wurden bereits in den 1980er Jahren von *Richard R. Schrock* und Mitarbeitern beschrieben [4]. Ihre Aktivität und Selektivität konnten jedoch nicht mit denen der besten Olefinmetathese-Katalysatoren mithalten. Unser eigener Ansatz auf diesem Gebiet basierte auf einer neuen Designstrategie, die sich auf die Struktur der hochaktiven Schrock-Katalysatoren stützte, und wir nahmen uns vor, den zweifach negativen Arylimido-Liganden in diesen Alkylidenkomplexen durch einen einfach negativen Imidazolin-2-imido-Liganden zu ersetzen. Dies ermöglicht die gleichzeitige Umwandlung der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung in eine Dreifachbindung, wodurch Alkylidinkomplexe mit gut erhaltener struktureller und elektronischer Integrität und daher mit möglicherweise unverminderter katalytischer Aktivität erhalten werden. Diese Strategie erwies sich als erfolgreich, und 2007 konnten wir noch zu Beginn meiner Tätigkeit an der TU Braunschweig über eine effiziente Alkinmetathese bei Raumtemperatur mit einem genau definierten Imidazolin-2-iminato-Alkylidinkomplex des Wolframs berichten [5,6]. Ein verbessertes Syntheseprotokoll wurde 2010 eingeführt, welches den Zugang zu Molybdän- und Wolfram-Benzylidinkomplexen aus den Hexacarbonylen $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ („*low-oxidation state route*“) ermöglichte [7]. Diese Methode erlaubte auch die Variation der Benzylidinkomponente ($\text{ArC}\equiv\text{M}$), und die Einführung sperriger, sterisch anspruchsvoller Arylgruppen (Ar) liefert Katalysatoren, die sogar an der Luft gehandhabt werden können [8].

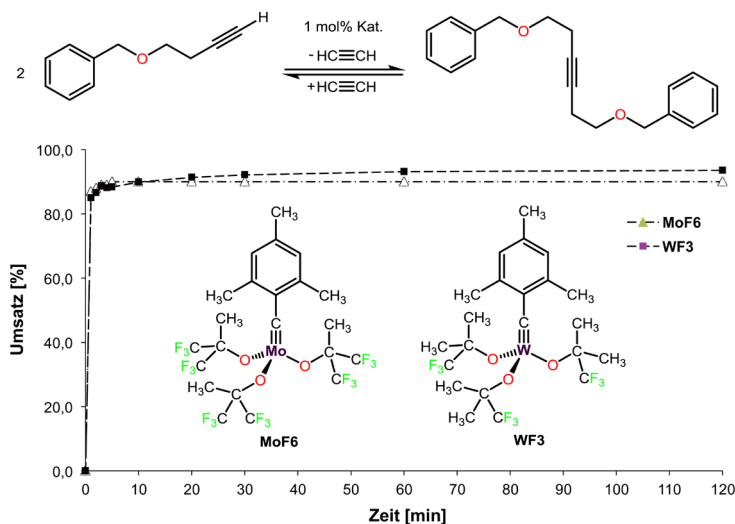


Abb. 4: Das Umsatz-Zeit-Diagramm zeigt eine hohe katalytische Aktivität der Molybdän- und Wolfram-2,4,6-Trimethylbenzyliden-Komplexe **MoF6** und **WF3** bei der terminalen Alkinmetathese (TAM).

Dieses Protokoll ermöglichte auch die Herstellung von Fluoralkoxid-Molybdän- und Wolframkomplexen wie **MoF6** und **WF3**, die zu den ersten Katalysatoren für die effiziente Metathese von terminalen Alkinen ($\text{RC}\equiv\text{CH}$) gehören [9]. Das abgebildete Umsatz-Zeit-Diagramm zeigt die Homokopplung eines repräsentativen Substrats; das gebildete Acetylen ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) wird durch Molekularsieb adsorbiert, welches dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird, wodurch die Gleichgewichtsreaktion zum vollständigen Umsatz geführt wird. Der Unterschied im optimalen Fluorierungsgrad für Molybdän und Wolfram in **MoF6** und **WF3** kann durch die im Vergleich zu Molybdän erhöhte intrinsische Elektrophilie des Wolframs erklärt werden [10]. In Zusammenarbeit mit der Gruppe von *Christophe Copéret* (ETH Zürich) wurden **MoF6** und verwandte Systeme auf Kieselgel (SiO_2) immobilisiert, und diese heterogenen Katalysatoren wurden zusammen mit ihren molekularen, homogenen Analoga verwendet, um Alkinmetathesen bei minimaler Katalysatorbeladung im ppm-Bereich durchzuführen [11,12].

Da das Silanol $\text{HOSi}(\text{OtBu})_3$ als Modell für SiOH -Einheiten auf Siliciumdioxid-Oberflächen angesehen werden kann, wurde es auch zur Herstellung des Wolfram-Alkyldinkomplexes $[\text{PhC}\equiv\text{W}\{\text{OSi}(\text{OtBu})_3\}_3]$ verwendet. Dieser Komplex fungiert nicht nur als Katalysator in der Alkinmetathese [13], sondern ermöglicht auch die Metathese von konjugierten Diinen mit bemerkenswerter Selektivität [14]. Die Diin-Kreuzmetathese (DYCM) ermöglichte darüber hinaus auch die

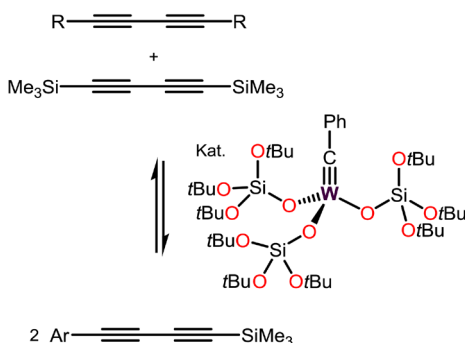


Abb. 5. Durch Diin-Kreuzmetathese (DYCM) kann eine Mischung symmetrischer 1,3-Diine reversibel in die entsprechenden unsymmetrischen 1,3-Diine umgewandelt werden.

synthetisch bedeutsame Umwandlung symmetrischer in unsymmetrische Diine [15,16].

Homogene Alkinmetathese-Katalysatoren

Während zuvor die Beiträge unserer Gruppe auf dem Gebiet der katalytischen Alkinmetathese zusammengefasst wurden, haben parallel auch zahlreiche andere Gruppen in den letzten Jahrzehnten maßgeblich zur Entwicklung dieses Gebiets beigetragen. In erster Linie war es *Richard R. Schrock*, der bereits in den 1980er Jahren die Grundlage für die Herstellung von Molybdän- und Wolfram-Alkylidinkomplexen legte. *Alois Fürstner* demonstrierte eindrucksvoll die Nützlichkeit der Alkinmetathese als Schlüsselschritt in der Naturstoffsynthese, hauptsächlich durch Ringschluss-Alkinmetathese (RCAM). Seine Gruppe entwickelte hochaktive Triphenylsilanolat-Molybdän-Alkylidinkomplexe, die durch Zugabe von Liganden wie Phenanthrolin (Phen) stabilisiert werden können. Der aktive Katalysator wird aus dieser stabilisierten Form durch Freisetzung des Phen-Liganden in Gegenwart von Metallhalogeniden wie Mangandichlorid (MnCl_2) erzeugt [17]. Dieser Katalysator ist wahrscheinlich der bislang am weitesten verbreitete homogene Alkinmetathese-Katalysator, und seine Anwendungen umfassen auch die Metathese von terminalen Alkinen und konjugierten Diinen [18].

Die Gruppen von *Jeffrey S. Moore* und *Wei Zhang* haben die Nützlichkeit der Alkinmetathese für Anwendungen in der supramolekularen Chemie demonstriert [19,20], während die Gruppen von *Colin Nuckolls* und *Felix R. Fischer* Protokolle für die kontrollierte Ringöffnungs-Alkinmetathese-Polymerisation von Cycloalkinen lieferten [21]. Dabei kamen jüngst auch Katalysatoren wie **MoF3** erfolgreich zum Einsatz [22]. Im Laufe der Jahre hat sich die Alkinmetathese

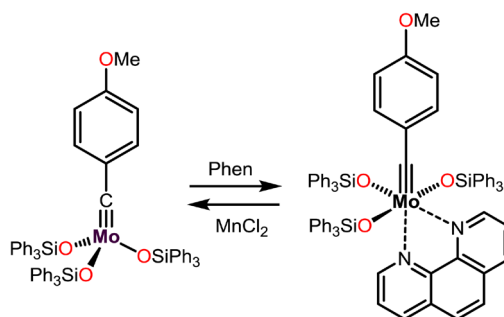


Abb. 6: Fürstners Alkinmetathese-Katalysator, der durch Zugabe von Phenanthrolin (Phen) stabilisiert werden kann.

eindeutig zu einem nützlichen Synthesewerkzeug entwickelt, welches die klassische Olefinmetathese ergänzt. Es ist wichtig zu betonen, dass die Alkinmetathese sich durch ihre Orthogonalität zu Olefinen und das große Potenzial von Post-Metathese-Transformationen der C-C-Dreifachbindungen zur Bildung verschiedener Struktur motive auszeichnet. Mit der wachsenden Anzahl verfügbarer, gut definierter Alkinmetathese-Katalysatoren und zahlreichen neuen Anwendungen ist die Alkinmetathese eindeutig „im Aufwind“ [18] und wird in Zukunft ein noch nützlicheres Instrument für die Synthese organischer Verbindungen und Materialien sein [23].

Referenzen

- [1] <https://www.nobelprize.org/>
- [2] MORTREUX, A. & M. BLANCHARD (1974): Metathesis of alkynes by a molybdenum hexacarbonyl-resorcinol catalyst. – J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1974**: 786–787.
- [3] KATZ, T.J. & J. MCGINNIS (1975): The Mechanism of the Olefin Metathesis Reaction. – J. Am. Chem. Soc. **97**: 1592–1594.
- [4] SCHROCK, R.R. (2002): High Oxidation State Multiple Metal-Carbon Bonds. – Chem. Rev. **102**: 145–180.
- [5] BEER, S., C.G. HRIB, P.G. JONES, K. BRANDHORST, J. GRUNENBERG & M. TAMM (2007). Effiziente Alkinmetathese bei Raumtemperatur mit wohldefinierten Imidazolin-2-iminato-Alkylidinwolframkomplexen. – Angew. Chem. **46**: 9047–9051.
- [6] BEER, S., K. BRANDHORST, C.G. HRIB, X. WU, B. HABERLAG, J. GRUNENBERG, P.G. JONES & M. TAMM (2009): Experimental and Theoretical Investigations

- of Catalytic Alkyne Cross-Metathesis with Imidazolin-2-iminato Tungsten Alkylidyne Complexes. – *Organometallics* **28**: 1534–1545.
- [7] HABERLAG, B., X. WU, K. BRANDHORST, J. GRUNENBERG, C.G. DANILIUC, P.G. JONES & M. TAMM (2010): Preparation of Imidazolin-2-iminato Molybdenum and Tungsten Benzylidyne Complexes: A New Pathway to Highly Active Alkyne Metathesis Catalysts. – *Chem. Eur. J.* **16**: 8868–8877.
- [8] HABERLAG, B., M. FREYTAG, P.G. JONES & M. TAMM (2014): Tungsten and Molybdenum 2,4,6-Trimethylbenzylidyne Complexes as Robust Pre-Catalysts for Alkyne Metathesis. – *Adv. Synth. Catal.* **356**: 1255–1265.
- [9] HABERLAG, B., M. FREYTAG, C.G. DANILIUC, P.G. JONES & M. TAMM (2012): Effiziente Metathese terminaler Alkine. – *Angew. Chem.* **51**: 13195–13199.
- [10] BITTNER, C., H. EHRHORN, D. BOCKFELD, K. BRANDHORST, & M. TAMM (2017): Tuning the Catalytic Alkyne Metathesis Activity of Molybdenum and Tungsten 2,4,6-Trimethylbenzylidyne Complexes with Fluoroalkoxide Ligands $\text{OC}(\text{CF}_3)_n\text{Me}_{3-n}$ ($n = 0\text{--}3$). – *Organometallics* **36**, 3398–3406.
- [11] ESTES, D.P., C. BITTNER, Ò. ÀRIAS, M. CASEY, A. FEDOROV, M. TAMM & C. COPÉRET (2016): Alkyne Metathesis with Silica-Supported and Molecular Catalysts at Parts-per-Million Loadings. – *Angew. Chem.* **55**: 14166–14170.
- [12] ESTES, D.P., C.P. GORDON, A. FEDOROV, W.-C. LIAO, H. EHRHORN, C. BITTNER, M.L. ZIER, D. BOCKFELD, K.W. CHAN, O. EISENSTEIN, C. RAYNAUD, M. TAMM & C. COPÉRET (2017): Molecular and Silica-Supported Molybdenum Alkyne Metathesis Catalysts: Influence of Electronics and Dynamics on Activity Revealed by Kinetics, Solid-State NMR, and Chemical Shift Analysis. – *J. Am. Chem. Soc.* **139**: 17597–17607.
- [13] LYSENKO, S., B. HABERLAG, C.G. DANILIUC, P.G. JONES & M. TAMM (2011): Efficient Catalytic Alkyne Metathesis with a Tri(tert-butoxy)silanolate-Supported Tungsten Benzylidyne Complex. – *ChemCatChem* **3**: 115–118.
- [14] LYSENKO, S., J. VOLBEDA, P.G. JONES & M. TAMM (2012): Catalytic Metathesis of Conjugated Diynes. – *Angew. Chem.* **51**: 6861–6865.
- [15] Li, S.T., T. SCHNABEL, S. LYSENKO, K. BRANDHORST & M. TAMM (2013): Synthesis of unsymmetrical 1,3-diynes via alkyne cross-metathesis. – *Chem. Commun.* **49**: 7189–7191.
- [16] SCHNABEL, T. M., D. MELCHER, K. BRANDHORST, D. BOCKFELD & M. TAMM (2018): Unraveling the Mechanism of 1,3-Diyne Cross-Metathesis Catalyzed by Silanolate-Supported Tungsten Alkylidyne Complexes. – *Chem. Eur. J.* **24**: 9022–9032.
- [17] HEPPEKAUSEN, J., R. STADE, R. GODDARD & A. FÜRSTNER (2010): Practical New Silyloxy-Based Alkyne Metathesis Catalysts with Optimized Activity and Selectivity Profiles. – *J. Am. Chem. Soc.* **132**: 11045–11057.

- [18] FÜRSTNER, A. (2013): Alkinmetathese im Aufwind. – *Angew. Chem.* **52**: 2860–2887.
- [19] ZHANG, W. & J.S. MOORE (2007): Alkyne Metathesis: Catalysts and Synthetic Applications. – *Adv. Synth. Catal.* **349**: 93–120.
- [20] JIN, Y., Q. WANG, P. TAYNTON & W. ZHANG (2014): Dynamic Covalent Chemistry Approaches Toward Macrocycles, Molecular Cages, and Polymers. – *Acc. Chem. Res.* **47**: 1575–1586.
- [21] FISCHER, F.R., C. NUCKOLLS (2010): Design of Living Ring-Opening Alkyne Metathesis. – *Angew. Chem.* **122**: 7415–7418.
- [22] VON KUGELGEN, S., D.E. BELLONE, R.R. CLOKE, W.S. PERKINS & F.R. FISCHER (2016): Initiator Control of Conjugated Polymer Topology in Ring-Opening Alkyne Metathesis Polymerization. – *J. Am. Chem. Soc.* **138**: 6234–6239.
- [23] EHRHORN, H. & M. TAMM (2019): Well-Defined Alkyne Metathesis Catalysts: Developments and Recent Applications. – *Chem. Eur. J.* **25**: 3190–3208